

Żaroodporne powłoki Al-Si wytworzone metodą zawiesinową

A. Kochmańska^{a,*}, K. Gawdzińska^b

^a Instytut Inżynierii Materiałowej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
Piastów 19, 70-310 Szczecin, Polska

^b Instytut Podstawowych Nauk Technicznych, Akademia Morska w Szczecinie,
Wały Chrobrego 1-2, 70-500, Szczecin, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: Agnieszka.Kochmanska@zut.edu.pl

Otrzymano 16.04.2012; zaakceptowano do druku 02.07.2012

Streszczenie

Podniesienie odporności elementów maszyn i urządzeń na korozję wysokotemperaturową uzyskuje się między innymi stosując powłoki żaroodporne na bazie aluminium. Wytworzenie powłoki dyfuzyjnej o budowie gradientowej sprzyja większej żywotności powłok i jednocześnie elementów zabezpieczanych. Detale bardzo często są odlewane i nie poddawane obróbce mechanicznej. Nałożenie powłoki powinno być możliwe na powierzchni surowego odlewu. W pracy przedstawiono wyniki badań nad wytwarzaniem ochronnych powłok aluminiowo - krzemowych nakładanych metodą zawiesinową na żarowytrzymałe staliwo GX30NiCrSi30-20, stop niklu Inconel 617 oraz stop tytanu TiAl6V4. Tą samą metodą wytworzono powłoki na różnych podłożach. W celu uzyskania powłok ochronnych zastosowano metodę zawiesinową. W skład zawiesiny wchodzi proszki metali, spoiwo organiczne oraz topnik. Elementy pokryte zawiesiną o tym samym składzie wygrzewano w piecu w atmosferze powietrza w odpowiednim czasie i temperaturze. Otrzymane powłoki posiadają budowę dwustrefową. Uzyskane powłoki poddano badaniom strukturalnym opisującym: budowę strefową i skład chemiczny. Określono również grubość i mikrotwardość powłok.

Słowa kluczowe: innowacyjne materiały i technologie odlewnicze, powłoki żaroodporne, metoda zawiesinowa, korozja wysokotemperaturowa

1. Wprowadzenie

Powłoki na bazie aluminium często stosowane są jako ochrona elementów przed korozją wysokotemperaturową zarówno w atmosferach utleniających jak i redukujących. Najszersze zastosowanie w podwyższonych temperaturach mają powłoki aluminiowe o charakterze dyfuzyjnym. Mogą być one wytwarzane metodą kontaktowo - gazową [1] bądź zawiesinową [2], zastosowanie znajdują również powłoki nie mające charakteru dyfuzyjnego np. HVOF [3]. Elementy pokrywane wykonane są najczęściej z żarowytrzymałych stopów żelaza Fe-Ni-Cr, stopów niklu oraz stopów tytanu. Stopy te stosowane są zarówno w lotnictwie (części silników samolotów odrzutowych), energetyce oraz jako elementy pieców do obróbki cieplnej i cieplno - chemicznej. Detale bardzo często są odlewane i nie

poddawane następnie obróbce mechanicznej. Nałożenie powłoki wiąże się więc z koniecznością wytworzenia jej na powierzchni surowego odlewu.

Stopy niklu charakteryzują się wysoką żarowytrzymałością i pracują zwykle do temperatury 1100^o=1200^oC, a dalszy wzrost temperatury pracy jest możliwy przez zastosowanie powłok głównie na bazie aluminium. Stopy na bazie żelaza z dodatkami niklu i chromu pracują do temperatury 1150^oC. Podobnie jak w przypadku stopów niklu ich żywotność można przedłużyć stosując pokrycia zawierające aluminium. Stopy tytanu charakteryzują się stosunkowo niską żarowytrzymałością w porównaniu z poprzednimi, odpornością korozyjną w większości agresywnych środowisk, wysoką wytrzymałością właściwą. Ich temperatura pracy nie powinna przekraczać 600^oC. Wytworzenie powłok podnosi temperaturę pracy do 800^oC.

Aluminium tworzy z niklem, żelazem i tytanem fazy międzymetaliczne, charakteryzujące się unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi. Właściwości te to między innymi: mały współczynnik samodiffuzji związany z uporządkowaniem struktury, z czego wynika wysoka odporność na pęcznienie i korozję; stosunkowo mała gęstość; wysoka temperatura topnienia; dobra przewodność cieplna i elektryczna oraz wysoka odporność na utlenianie [4]. Typowe dla faz międzymetalicznych na bazie aluminium i niklu (szczególnie β -NiAl) jest tworzenie się na skutek pracy w atmosferze utleniającej stabilnej odmiany tlenku α -Al₂O₃. Stanowi on zwartą barierę w warunkach pracy danego elementu. Podobnie zachowują się fazy na bazie aluminium i tytanu poddane utlenianiu. Faza TiAl₃ utleniając się tworzy na swojej powierzchni pożądany tlenek Al₂O₃ natomiast pozostałe fazy międzymetaliczne, takie jak Ti₃Al oraz TiAl, pomimo swoich wysokich właściwości, nie tworzą w atmosferze powietrza w temperaturze powyżej 700-750 °C na swojej powierzchni tlenku Al₂O₃, ale zgorzelinę zawierającą mieszaninę Al₂O₃ i TiO₂. Wskazane jest więc aby zewnętrzną warstwę w przypadku powłok na bazie tytanu i aluminium stanowiła faza TiAl₃.

Jedną z największych wad intermetalików jest mała plastyczność w temperaturze otoczenia. W przypadku powłok ta ostatnia cecha stanowi duży problem prowadzący do tego, że powłoka pokrywająca element może w warunkach pracy pękać na skutek np. nagłych zmian temperatury. Sprzyja temu wspomniana kruchość w temperaturze otoczenia oraz różnica właściwości podłoża i powłoki, która wynika z różnic w strukturze. Wytworzenie powłoki dyfuzyjnej o budowie gradientowej zawierającej w swej zewnętrznej części fazy międzymetaliczne sprzyałoby większej żywotności powłok i jednocześnie elementów zabezpieczanych. Wielowarstwowa powłoka musiałaby zawierać środkową strefę o pośrednich właściwościach pomiędzy zewnętrzną częścią powłoki a podłożem.

2. Założenia badawcze i metodyka badań

Celem tej pracy jest ocena struktury powłok aluminio-w-krzemowych wytworzonych metodą zawiesinową na trzech rodzajach stopów (tabela 1).

Aby wytworzyć powłoki zastosowano metodę zawiesinową polegającą na zanurzeniu detalu w zawieszynie i suszeniu. Skład zawiesziny różni się od klasycznego, który zawiera oprócz proszków metali, wypełniacz jakim jest tlenek aluminium oraz aktywator w postaci najczęściej NH₄Cl, bądź AlCl₃. W skład zastosowanej wodnej zawiesziny wchodzi proszki aluminium i krzemu, spoiwo (szkło wodne) oraz topnik (stopione i sproszkowane halogenki NaCl, KCl, NaF) [5]. Skład zawiesziny ustalono taki sam dla wszystkich zastosowanych podłoży. Zabiegi zanurzenia i suszenia powtarzano, aż do uzyskania odpowiedniej masy pokrycia powierzchni tj. 0,5 g zawiesziny na cm² próbki. Następnie próbki wygrzewano w piecu w atmosferze powietrza. W klasycznym wytwarzaniu powłok metodą zawiesinową stosuje się wygrzewanie w atmosferze argonu. Stosowana metoda jest ekonomiczniejsza od metody wytwarzania powłok w proszkach.

Pozwala zaoszczędzić materiał i tym samym sprzyja ochronie środowiska. W zależności od podłoża zastosowano różne parametry wygrzewania (tabela 2).

Tabela 1.

Skład zastosowanych stopów

Lp.	Nazwa stopu	Skład [% mas.]
1	Inconel 617	21,88% Cr; 11,65% Co; 9,89% Mo; 1,36% Fe; 1,04% Al.; 0,39% Ti; 0,11% Si; 0,1% W; 0,09% C; 0,06% Mn; 0,02% Cu; reszta Ni
2	GX30NiCrSi 30-20	0,3% C; 20% Cr; 31% Ni; 0,92% Mn; 1,5% Si; 0,03% P; 0,03% S; reszta Fe
3	TiAl6V4	6,24% Al; 3,9% V; 0,15% O ₂ ; 0,1% Fe; 0,02% C; 0,01% N ₂ ; reszta Ti

Tabela 2.

Parametry wytwarzania powłok w zależności od podłoża

Podłoże	Temperatura [°C]	Czas [godz.]
Inconel 617	1000; 1100	3; 6
GX30NiCrSi30-20	900; 1000	5; 7,5
TiAl6V4	800; 900	5; 10

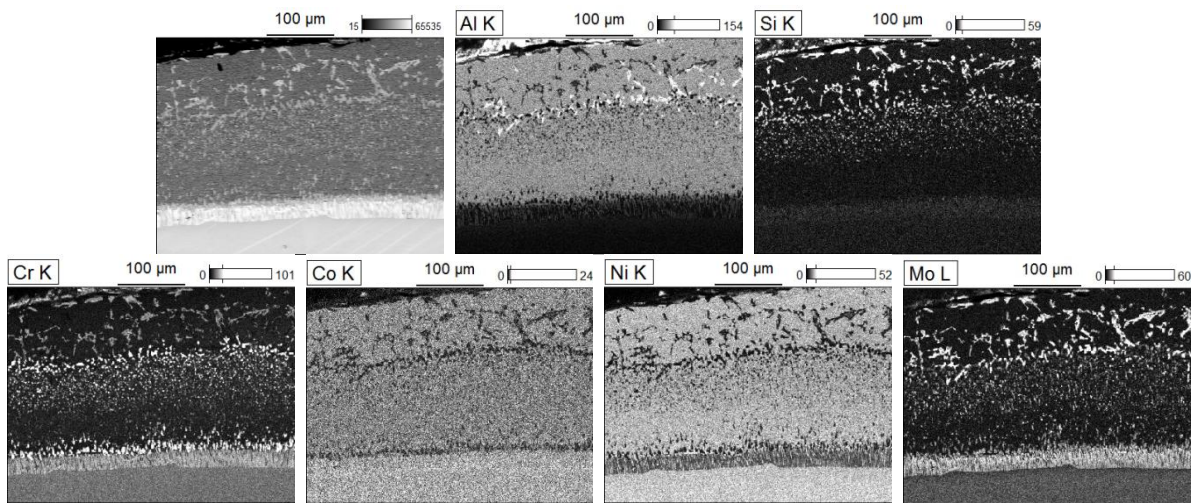
Próbki z wytworzonymi powłokami poddano badaniom: metalograficznym – mikroskopii elektronowej skaningowej (Hitachi SU70); składu chemicznego – mikroanalizie rentgenowskiej EDS (przystawka firmy Thermo Scientific z systemem NORAN 7); mikrotwardości (BUEHLER 2000).

3. Wyniki badań

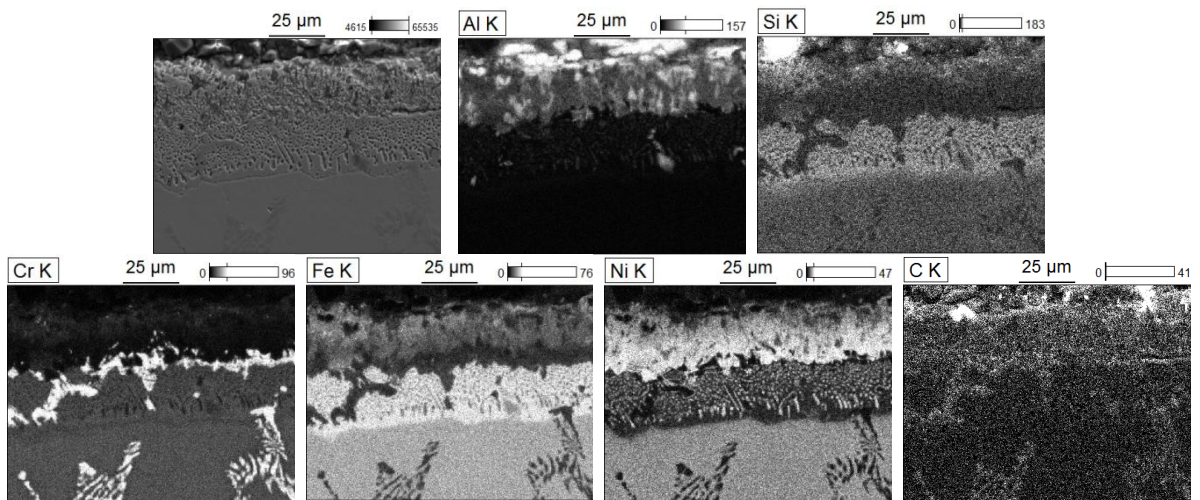
Uzyskano powłoki o strukturze dwustrefowej, różniące się morfologią w zależności od zastosowanego podłoża. Poszczególne strefy numerowano w kolejności od podłoża do zewnątrz. Na rysunkach 1 – 3 przedstawiono mikrostrukturę powłok otrzymanych na różnych podłożach wraz z rozkładem powierzchniowym pierwiastków.

Wykonano również analizy punktowe oraz analizę ilościową pierwiastków z obszaru w poszczególnych strefach powłoki. Wyniki tychże badań zestawiono na kolejnych rysunkach i w tabelach (rys. 4, tab. 3, rys. 5, tab. 4, rys. 6, tab. 5).

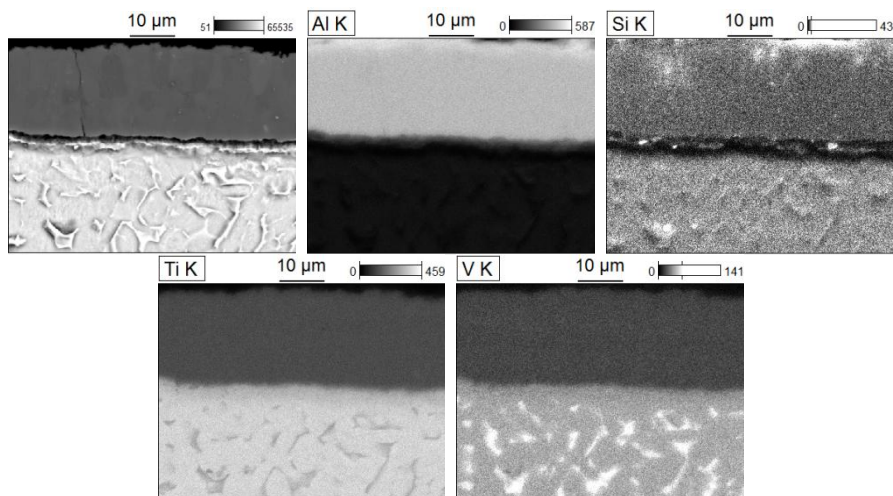
Na podstawie badań rentgenostrukturalnych [6] określono najważniejsze składniki fazowe występujące w poszczególnych strefach powłok Al-Si. W powłokach na staliwie żarowytrzymałym pierwsza strefa zawiera α (Fe,Cr,Si), Cr₂₃C₆ i AlNi₃, druga strefa składa się głównie z Al(Fe,Ni)₃, Al(Fe,Ni), i Cr₂₃C₆, a na powierzchni zidentyfikowano głównie tlenki złożone [6]. Analiza składu fazowego na stopie tytanu [7] wykazała obecność faz: Ti₃Al, TiAl i TiAl₃. W strefie pierwszej lokują się fazy: Ti₃Al, TiAl (w sąsiedztwie strefy 2 faza TiAl oraz w sąsiedztwie podłoża faza Ti₃Al); w strefie drugiej fazy: TiAl₃ i TiAl, a na powierzchni powłoki znajduje się TiAl₃ [7]. Pojawienie się fazy TiAl₃ jest bardzo korzystne, gdyż stwarza możliwość tworzenia się na powierzchni powłoki tlenku Al₂O₃ podczas utleniania. Krzem lokuje się głównie w strefie 2 oraz w strefie pierwszej w pojedynczych drobnych wydzieleniach (rys. 3).



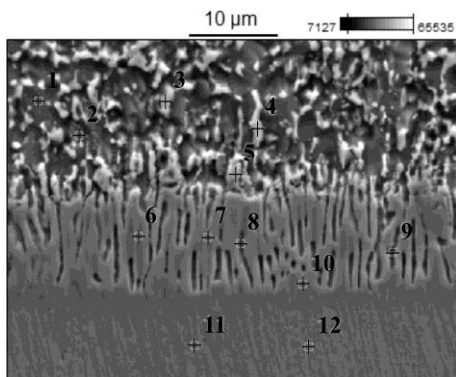
Rys. 1. Mikrostruktura (BEI) i rozkład powierzchniowy pierwiastków w powłoce Al-Si na stopie niklu (1000°C, 3 godz.)



Rys. 2. Mikrostruktura (SEI) i rozkład powierzchniowy pierwiastków w powłoce Al-Si na stopie GX30NiCrSi30-20 (900°C, 7,5 godz.)



Rys. 3. Mikrostruktura (BEI) i rozkład powierzchniowy pierwiastków w powłoce Al-Si na stopie tytanu (800°C, 10 godz.)



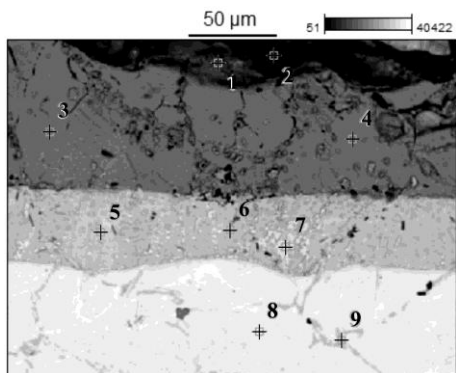
Rys. 4. Mikrostruktura (SEI) i analiza punktowa na przekroju powłoki Al-Si na stopie niklu (1000°C, 3 godz.)

Tabela 3.

Wyniki analiz punktowych w powłoce na stopie niklu (1000°C, 3 godz.) wg rysunku 4.

Pkt	Zawartość pierwiastka [% wag.]							
	C	Al	Si	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
1	4,4	28,5	0,1	8,1	0,8	9,2	46,0	2,8
2	10,8	24,6	0,1	7,9	0,6	8,4	41,0	6,5
3	4,0	29,0	0,0	19,1	0,5	6,2	31,6	9,6
4	4,9	10,6	0,1	52,4	0,4	3,5	13,4	14,9
5	4,5	9,1	0,1	46,9	0,4	4,4	17,7	16,9
6	1,5	5,5	0,4	27,6	1,6	9,7	39,2	13,6
7	1,2	2,4	0,6	36,7	1,8	11,5	24,9	20,2
8	0,9	6,3	0,3	32,9	1,6	10,9	32,8	13,4
9	1,1	7,4	0,2	31,0	1,6	10,4	36,4	11,3
10	1,4	2,0	0,4	28,7	1,5	10,8	38,7	14,4
11	1,1	1,3	0,1	22,1	1,2	11,6	52,7	9,2
12	1,2	1,3	0,0	22,1	1,3	11,5	52,7	9,2

Mikrotwardość na przekroju powłok otrzymanych na różnych podłożach przedstawiono na rysunku 8. Odchylenie standardowe zarówno dla wartości grubości i mikrotwardości jest znaczną wielkością z uwagi na to, że zestawione wartości są średnie dla powłok uzyskanych na danym podłożu. Należy tu zaznaczyć, że powłoki różniły się grubościami poszczególnych stref i całkowitą w zależności od parametrów wytwarzania [7, 8].

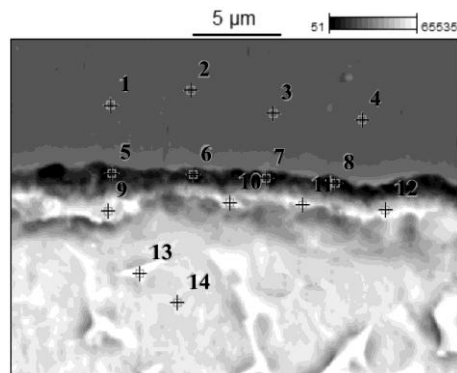


Rys. 5. Mikrostruktura (BEI) i analiza punktowa na przekroju powłoki Al-Si na staliwie żarowytrzymałym (1000°C, 5 godz.)

Tabela 4.

Wyniki analiz punktowych w powłoce na staliwie żarowytrzymałym (1000°C, 5 godz.) wg rysunku 5.

Pkt	Zawartość pierwiastka [% wag.]					
	C	Al	Si	Cr	Fe	Ni
1	3,57	38,33	2,61	8,26	25,76	19,33
2	8,04	38,36	3,00	7,56	22,98	18,07
3	1,58	33,59	1,37	8,84	30,58	23,10
4	2,01	32,91	1,03	7,53	28,52	25,74
5	2,19	1,27	4,74	23,87	57,32	8,89
6	2,26	1,01	4,62	20,89	60,31	9,31
7	1,49	1,22	6,02	30,67	48,06	9,29
8	2,32	0,14	1,34	19,25	46,14	28,97
9	2,94	0,42	0,88	47,47	28,82	14,59



Rys. 6. Mikrostruktura (BEI) i analiza punktowa na przekroju powłoki Al-Si na stopie tytanu (800°C, 5 godz.)

Tabela 5.

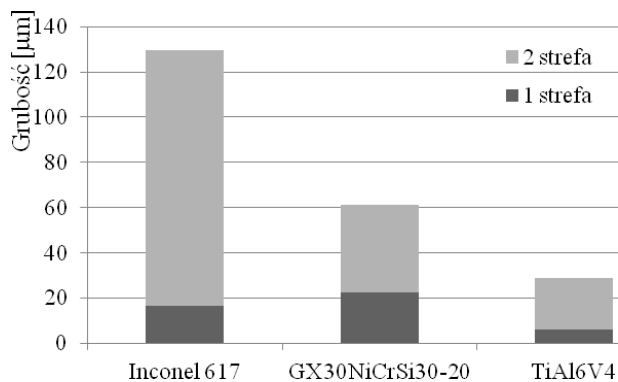
Wyniki analiz punktowych w powłoce na stopie tytanu (800°C, 5 godz.) wg rysunku 6.

Pkt	Zawartość pierwiastka [% wag.]			
	Al	Si	Ti	V
1	57,22	0,21	35,59	2,14
2	57,05	0,14	35,40	1,89
3	57,70	0,10	35,81	1,84
4	58,00	0,07	36,12	2,21
5	45,11	1,04	44,09	2,00
6	41,53	0,69	52,47	2,26
7	42,09	0,20	53,03	2,19
8	43,70	1,52	48,85	2,17
9	12,47	0,11	77,89	3,27
10	14,03	0,07	77,28	3,29
11	12,64	0,66	77,54	2,70
12	17,47	0,00	76,56	3,42
13	5,83	0,37	72,77	13,84
14	6,19	0,14	84,59	2,75

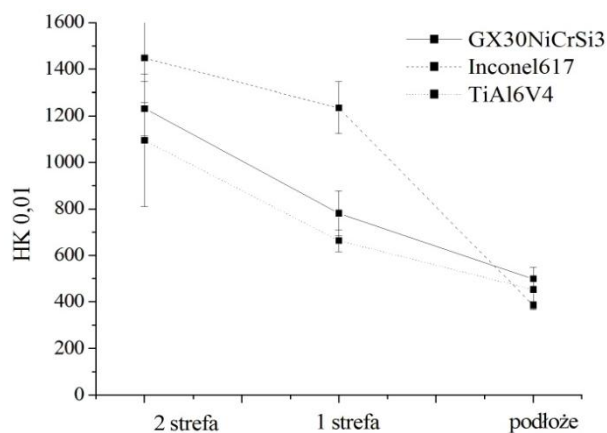
W tabeli 6 przedstawiono wyniki pomiarów grubości całkowitej dla wszystkich powłok oraz dla poszczególnych stref powłok. Są to średnie grubości powłok uzyskanych przy stosowanych parametrach wytwarzania na danym podłożu.

Tabela 6.
Grubość powłok Al-Si na różnych podłożach.

Podłoże	Grubość [µm]		
	strefy 1	strefy 2	całkowita
Inconel 617	17±10	113±64	130±70
GX30NiCrSi30-20	22±9	39±9	61±16
TiAl6V4	6±3	23±9	29±12



Rys. 7. Grubość powłok Al-Si na stopie niklu, staliwie żarowytrzymałym i stopie tytanu



Rys. 8. Mikrotwardość powłok Al-Si na różnych podłożach w funkcji odległości od powierzchni

4. Podsumowanie

Próby wytwarzania powłok na różnych powierzchniach metodą zawieszinową w atmosferze powietrza dały pozytywne rezultaty. Otrzymano powłoki o zbliżonej morfologii (dwustrefowe), różniące się grubością poszczególnych stref w zależności od parametrów wytwarzania [6, 7].

Metoda wytwarzania powłok poprzez zanurzenie w mieszaninie aktywnej jest metodą wygodniejszą i mniej uciążliwą od klasycznych sposobów wytwarzania powłok dyfuzyjnych w proszkach. Nakładanie powłok w ten sposób jest łatwe do zastosowania w produkcji przemysłowej. Zaletą tej metody jest również mały rozchód materiałów. Takie

postępowanie umożliwia nanoszenie równomiernych powłok na wyroby o dużej powierzchni i skomplikowanych kształtach.

Stwierdzono, że w zależności od rodzaju podłoża obserwuje się powstawanie różnych faz i lokowanie się poszczególnych pierwiastków w różnych strefach powłoki. W każdym przypadku powstają dwie strefy powłoki, z których zewnętrzna (2) jest bogata w aluminium. Jest to korzystne z punktu widzenia tworzenia się tlenku aluminium na powierzchni powłoki w wyniku pracy elementów w atmosferach utleniających.

W powłoce otrzymanej na stopie niklu obserwuje się w drugiej strefie podwyższoną zawartość aluminium, niklu i kobaltu oraz wydzielenia na tym tle bogate w krzem, molibden i chrom. W pierwszej strefie jest podwyższona zawartość chromu i molibdenu oraz krzemu (rys. 1). Charakterystyczna dla tych powłok jest większa niż na innych podłożach strefa zewnętrzna (2) powłoki (rys. 7) oraz duża różnica w wartościach mikrotwardości pomiędzy podłożem i strefą 1 (rys. 8). Identyfikacja faz obecnych w tej powłoce będzie tematem kolejnych badań. Wstępnie stwierdzono obecność faz AlCo, Al₃Ni₂ oraz AlNi. Na otrzymanych dyfraktogramach autorzy obserwują wiele niezidentyfikowanych refleksów, co może mieć związek z obecnością faz, które nie znajdują się w dostępnej kartotece wzorców JCPDS.

W powłoce otrzymanej na staliwie żarowytrzymałym w drugiej strefie obserwuje się podwyższoną zawartość niklu i aluminium natomiast w pierwszej strefie podwyższoną zawartość żelaza, krzemu oraz chromu i drobne wydzielenia zawierające nikiel i aluminium (rys. 2). We wcześniejszych badaniach [6] stwierdzono, że strefa zewnętrzna (2) zawiera głównie Al(Fe,Ni)₃, Al(Fe,Ni), i Cr₂₃C₆, a strefa pierwsza α(Fe,Cr,Si), Cr₂₃C₆ i AlNi₃. Powstanie ferrytu stopowego w pierwszej strefie jest wynikiem dyfuzji niklu z austenitu podłoża do zewnętrznej strefy powłoki.

Powłoka na stopie tytanu zarówno w drugiej strefie jak i w pierwszej zawiera głównie aluminium i tytan ale w innych proporcjach (rys. 6., tab. 5). Krzem lokuje się w drobnych wydzieleniach w strefie 1. W strefie pierwszej znajdują się fazy: Ti₃Al, TiAl, a w strefie drugiej fazy: TiAl₃ i TiAl [7]. Powłoki otrzymane na stopie tytanu charakteryzują się najmniejszą grubością całkowitą jak i poszczególnych stref (szczególnie strefy 1 – rys. 7). Morfologia tych powłok jest najmniej skomplikowana i nie obserwuje się licznych drobnych wydzielen na tle obydwu stref powłoki, w przeciwieństwie do powłok wytworzonych na stopie niklu i na staliwie żarowytrzymałym.

Zarówno dla powłok wytworzonych na staliwie jak i stopie tytanu obserwuje się łagodne przejście pomiędzy wartościami mikrotwardości dla podłoża i strefy zewnętrznej. Strefa pierwsza o pośredniej wartości mikrotwardości powinna pełnić rolę bariery dla ewentualnych pęknięć powstałych w wyniku wstrząsów cieplnych występujących podczas eksploatacji elementu. Należy oczekiwać, że strefa ta zmniejszy gradient naprężeń między twardą strefą 2 a miękkim podłożem podczas zmian temperatury.

Powłoki opisane w tym artykule wytwarzane były na próbkach o powierzchni szlifowanej w celu łatwiejszej ich oceny. Autorzy przeprowadzili próby wytwarzania powłok aluminiowo – krzemowych metodą zawieszinową na powierzchni surowego odlew [9]. Próby te zakończyły się sukcesem, można więc powłoki tego rodzaju wytwarzać bezpośrednio na elementach odlewanych.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009–2013 jako projekt badawczy.

Literatura

- [1] Xiang, Z.D., Rose, S.S. & Datta P.K. (2003). Codeposition of Al and Si to form oxidation-resistant coatings on γ -TiAl by pack cementation process, *Materials Chemistry and Physics*, 80, 482 – 489.
- [2] Rasmussen, A.J., Agüero, A., Gutierrez, M. & Ostergård M.J.L. (2008). Microstructures of thin and thick slurry aluminide coatings on Inconel 690, *Surface & Coatings Technology* 202, 1479–1485.
- [3] Wang, Y. & Chen, W. (2004). Microstructures, properties and high-temperature carburization resistances of HVOF thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings, *Surface and Coatings Technology* 183, 18-28.
- [4] Bojar, Z. & Przetakiewicz, W. (2006). Materiały metalowe z udziałem faz międzymetalicznych. BEL Studio, Warszawa.
- [5] Patent nr 209678: Sposób wytwarzania powłok ochronnych zabezpieczających elementy metalowe narażone na nawęglanie, utlenianie i wstrząsy cieplne.
- [6] Kochmańska, A. (2006). Praca doktorska. Politechnika Szczecińska.
- [7] Kochmańska, A. & Lenart S. (2010). Powłoki ochronne na bazie aluminium wytworzone na stopie tytanu, *Inżynieria Materiałowa* nr 4, s. 1018.
- [8] Kubicki, J. & Kochmańska, A. (2009). Aluminide protective coatings on high-temperature creep resistant cast steel, *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 9, Issue 4, s. 113-124.
- [9] Kochmańska, A. & Kubicki, J. (2009). Efficiency of protective coatings on high creep resistant cast steel, *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 9, Issue 2, s. 129-132.

Heat-resisting Al-Si coatings manufactured with the slurry method

Abstract

Increase in high temperature corrosion resistance is achieved, among other things, by application of heat-resisting, aluminum-based coatings. Production of a diffusion coating of gradient structure favors longer life of both coatings and preserved elements. Parts are very often casted and not subjected to machining. Application of a coating should be possible on the raw surface of the casting. This paper presents results of a study of manufacturing of protective Al-Si coatings, applied using the slurry method on a high-temperature creep resisting cast steel GX30NiCrSi30-20, a nickel alloy - Inconel 617 and a titanium alloy TiAl6V4. The same method was used to apply coatings on different surfaces. To obtain protective coatings, the slurry method was used. The slurry is composed of metal powders, an organic binder and a fusing agent. Elements coated with slurry of the same composition were held in a furnace in air atmosphere, at an appropriate temperature and for an appropriate time period. Obtained coatings have a bizonal structure. The coatings were subjected to structural testing, describing the zonal structure and the chemical constitution. Thickness and microhardness of the coatings were also determined.

Keywords: Innovative materials and foundry technologies, heat-resisting coatings, high-temperature corrosion.